

PCTWELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C07C 57/03, 51/353, 69/587 C07C 67/347		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/14670 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Oktober 1991 (03.10.91)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00496 (22) Internationales Anmeldedatum: 15. März 1991 (15.03.91)		(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).	
(30) Prioritätsdaten: P 40 09 505.3 24. März 1990 (24.03.90) DE		(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : NEUSS, Michael [DE/DE]; Urfstraße 15, D-5000 Köln 50 (DE). EIERDANZ, Horst [DE/DE]; Am Eichelkamp 116, D-4010 Hilden (DE).			

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING BRANCHED FATTY ACIDS AND THEIR ESTERS**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VERZWEIGTER FETTSÄUREN UND DEREN ESTER**(57) Abstract**

Unsaturated fatty acids and their esters can be reacted with aliphatic, non-activated C₅-C₂₀ olefins in the presence of lamellar silicates and activated carbon to form branched fatty acids and their esters.

(57) Zusammenfassung

Ungesättigte Fettsäuren und deren Ester können in Gegenwart von Schichtsilikaten und Aktivkohle mit aliphatischen, nicht-aktivierten C₅₋₂₀-Olefinen zu verzweigten Fettsäuren und deren Estern umgesetzt werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

Verfahren zur Herstellung verzweigter Fettsäuren und deren Ester

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von verzweigten Fettsäuren und deren Estern durch Umsetzung von ungesättigten Fettsäuren und deren Ester mit aliphatischen, nicht-aktivierten Olefinen in Gegenwart von Schichtsilicaten und Aktivkohle.

Verzweigte Fettsäuren zeichnen sich gegenüber linearen Fettsäuren durch niedrigere Stockpunkte, geringere Flüchtigkeit, bessere Oxidationsstabilität, höheres Netzvermögen und leichtere Konfektionierbarkeit aus. Sie stellen damit wichtige Rohstoffe für die Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln, beispielsweise Tensiden, Schmierstoffen, Walz- und Ziehölen, Textilhilfsmitteln und Kosmetika dar.

Eine Möglichkeit verzweigte Fettsäuren und deren Ester herzustellen, stellt die Guerbet-Reaktion [Soap,Cosm.Chem.Spec., 52, (1987)] dar, die über eine Alkoholdimerisierung beta-verzweigte Alkohole liefert, die ihrerseits durch Oxidation zu alpha-verzweigten Säuren umgesetzt werden können. Dieses Verfahren ist jedoch präparativ aufwendig.

Ein seit langem bekanntes Verfahren zur Herstellung verzweigter Fettsäuren besteht in der thermischen Behandlung von ungesättigten Fettsäuren, insbesondere Tallölfettsäure, mit Montmorillonit und

Wasser oder homogenen Rutheniumkatalysatoren [Fette, Seifen, Anstrichm., 72, 667 (1970), J.Am.Oil.Chem.Soc., 56, 782 (1979), Rev.Fr.Corp.Gras 33, 431 (1986)]. Das dabei anfallende Reaktionsgemisch enthält jedoch im wesentlichen hochmolekulare Dimer-, Trimer- und Tetramerfettsäuren, während der Anteil verzweigter Monomerfettsäuren, z. B. Isostearinsäure, vergleichsweise gering ist und nur mit hohen technischen Aufwand aus dem Gemisch abgetrennt werden kann. Für eine wirtschaftliche Herstellung von verzweigten Fettsäuren kommt die Fettsäuredimerisierung somit nur eingeschränkt in Betracht.

Aus der amerikanischen Patentschrift US 2,361,018 (1944) ist bekannt, daß sich trocknende Öle mit aktivierten Olefinen, z. B. Cyclopentadien, Dicyclopentadien oder Inden zu verzweigten Fettsäuren umsetzen lassen, die Anwendung in der Lackindustrie finden. Über die Diels-Alder- und En-Reaktionen von ungesättigten Fettsäuren und weiteren aktivierten Olefinen wie z. B. Acrolein, Acrylsäure, Crotonaldehyd, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure oder Methylvinylketon wird in Fette, Seifen, Anstrichm., 63, 633 (1961) und Fat Sci.Techn., 90, 1 (1988) berichtet. Die Umsetzung von Butadien mit ungesättigten Fettsäuren ist in J.Chem. Soc.Chem.Comm., 7, 251 (1974) beschrieben. Gemäß der Lehre der japanischen Offenlegungsschrift JP 53/34708 kann Erucasäureester mit Ethylen in Gegenwart von Wolframhexachlorid und aluminiumorganischen Verbindungen umgesetzt werden. Alle genannten Verfahren lassen sich jedoch nur mit hohem technischen Aufwand durchführen.

Ein einfaches Verfahren zur Herstellung von verzweigten Fettsäuren und deren Estern ist schließlich aus Fette, Seifen, Anstrichm. 65, 105 (1963) bekannt. Hiernach lassen sich ungesättigte Fettsäuren mit kurzkettigen C₂-4-Olefinen in einer Dien-Reaktion umsetzen.

Das Verfahren läuft jedoch nur bei Einsatz von Ethylen und Propylen mit zufriedenstellenden Ausbeuten ab. Mit zunehmender Kettenlänge sowohl der ungesättigten Fettsäuren, als auch des Olefins, werden so geringe Ausbeuten erhalten, daß das Verfahren für eine technische Verwendung ebenfalls nicht in Betracht kommt.

Der Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung verzweigter Fettsäuren und deren Ester zu entwickeln, das frei von den geschilderten Nachteilen ist.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von verzweigten Fettsäuren und deren Ester durch Umsetzung von ungesättigten Fettsäuren oder deren Ester mit aliphatischen, nicht-aktivierten Olefinen in Gegenwart von Schichtsilicaten und Aktivkohle.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß die Umsetzung von ungesättigten Fettsäuren mit aliphatischen, nicht-aktivierten Olefinen in kurzen Zeiten mit vergleichsweise hohen Ausbeuten erfolgt. Die Erfindung schließt ferner die Erkenntnis ein, daß die Umsetzung in Gegenwart von Schichtsilicaten und Aktivkohle zu deutlich geringeren Anteilen an oligomeren Nebenprodukten führt, als dies nach dem Stand der Technik zu erwarten gewesen wäre.

Unter ungesättigten Fettsäuren sind aliphatische, lineare Carbonsäuren zu verstehen, die 16 bis 24 Kohlenstoffatome und 1 bis 5 Doppelbindungen aufweisen. Typische Beispiele hierfür sind Palmitoleinsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolensäure, Erucasäure, Arachidonsäure oder Clupanodonsäure. Aus Gründen der leichten Zugänglichkeit ist der Einsatz von ungesättigten Fettsäuren mit 1,

2 oder 3 Doppelbindungen, insbesondere von Ölsäure, 9,12-Linolsäure und 9,11- Linolsäure ("Konjuensäure") bevorzugt.

Wie in der Fettchemie üblich, können die ungesättigten Fettsäuren auch als technische Gemische vorliegen, wie sie bei der Spaltung natürlicher Fette und Öle, wie z. B. Korianderöl, Sojaöl, Baumwollsaatöl, Erdnußöl, Leinöl, Fischöl oder Rindertalg anfallen. Anteile an gesättigten Fettsäuren können in diesen Gemischen ebenfalls enthalten sein, sofern ihr Anteil an der Fettsäurezusammensetzung nicht mehr als 50 Gew.-% ausmacht. Aus Gründen des hohen Gehaltes an Öl- und Linolsäure sind Fettsäuregemische auf Basis von Rüböl und Sonnenblumenöl bevorzugt.

Die ungesättigten Fettsäuren können auch in Form ihrer Alkyl- oder Glycerinmono-, -di- oder -triester vorliegen. Unter Alkylestern sind hierbei Ester der ungesättigten Fettsäuren mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen zu verstehen. Typische Beispiele hierfür sind Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Octyl-, 2-Ethylhexyl-, Decyl-, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl-, Stearyl-, Oleyl-, Elaidyl-, Petroselinyl-, Linolyl-, Linolenyl-, Behenyl- oder Erucylester. Vorzugsweise werden jedoch Methylester eingesetzt.

Unter aliphatischen, nicht-aktivierten Olefinen sind lineare, cyclische oder verzweigte Alkene mit alpha- oder innenständiger Doppelbindung zu verstehen, die 5 bis 20 Kohlenstoffatome beinhalten. Typische Beispiele hierfür sind Penten-1, Hexen-1, Cyclohexen, Hepten-1, Octen-1, Cycloocten, Nonen-1, Decen-1, Undecen-1, Dodecen-1, Cyclododecen, Tetradecen-1, Hexadecen-1, Octadecen-1, Eicosen-1 sowie deren Doppelbindungs- und Gerüstisomeren. Eine besonders hohe Reaktivität weisen lineare alpha-Olefine mit 6 bis

18, insbesondere 8 bis 10 Kohlenstoffatomen auf, deren Einsatz bevorzugt ist.

Unter Schichtsilicaten sind im folgenden Salze der Elemente der 1. bis 3. Hauptgruppe des Periodensystems zu verstehen, die ein Kristallgitter mit jeweils in einer Ebene verketteten SiO_4 -Tetraedern ("Schichtgitter") aufweisen [Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl. Bd. 21, 365 (1984)]. Typische Beispiele hierfür sind Talk $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2|\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ und Kaolinit $\text{Al}_4[(\text{OH})_8|\text{Si}_4\text{O}_{10}]$. Als besonders wirksamer Katalysator hat sich Montmorillonit $\text{Al}_2[(\text{OH})_2|\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ erwiesen, dessen Einsatz bevorzugt ist.

Das molare Einsatzverhältnis von ungesättigter Fettsäure oder deren Ester zu Olefin beträgt 1 : 0,5 bis 1 : 5, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 3,5. Eine optimale Reaktionsgeschwindigkeit und ein geringer Anteil an Nebenprodukten wird beobachtet, wenn man molare Verhältnisse von 1 : 2 bis 1 : 2,75 wählt.

Die Umsetzung der ungesättigten Fettsäuren oder deren Ester mit den Olefinen wird in Gegenwart von 1 bis 30, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-% Schichtsilicat, bezogen auf die Ausgangsstoffe Fettsäure oder Fettsäureester plus Olefin, durchgeführt. Eine besondere Selektivität zur Bildung von monomeren verzweigten Fettsäuren wird bei Einsatz von 5 - 10 Gew.-% Schichtsilicat beobachtet.

Die Umsetzung der ungesättigten Fettsäuren oder deren Ester mit Olefinen wird in gleichzeitiger Gegenwart von 0,01 bis 3 Gew.-% Aktivkohle, bezogen auf die Ausgangsstoffe durchgeführt. Eine besondere Selektivität zur Bildung von monomeren verzweigten

Fettsäuren wird bei Einsatz von 0,1 bis 1 Gew.-% Aktivkohle beobachtet.

Die Umsetzung der ungesättigten Fettsäuren oder deren Ester mit Olefinen in Gegenwart von Schichtsilicaten und Aktivkohle wird bei Temperaturen von 200 bis 280°C durchgeführt. Für eine optimale Reaktionsgeschwindigkeit ist es vorteilhaft, die Umsetzung bei 220 bis 260°C durchzuführen. Insbesondere bei Einsatz niedrigsiedender Olefine empfiehlt es sich, die Reaktion im Autoklaven unter autom. Druck durchzuführen.

Die Umsetzung der ungesättigten Fettsäuren oder deren Ester mit Olefinen in Gegenwart von Schichtsilicaten und Aktivkohle wird über einen Zeitraum von 0,1 bis 5 h durchgeführt. Insbesondere bei Einsatz von Octen-1 und Decen-1 werden die verzweigten Fettsäuren und deren Ester schon nach 0,25 bis 1,5 h in hohen Ausbeuten erhalten.

Nach beendeter Umsetzung lassen sich die verzweigten Fettsäuren durch Destillation gewinnen.

Die verzweigten Fettsäuren eignen sich zur Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln, so z. B. von Tensiden, Schmierstoffen, Walz- und Ziehhölen, Textilhilfsmitteln und Kosmetika.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern.

Beispiele1. Ausgangsstoffe

A1. Technische Sonnenblumenfettsäure, Edenor(R) SB05, Fa.Henkel

Iodzahl : 130

Mittleres Molgewicht : 280

Zusammensetzung : 6 Gew.-% Palmitinsäure
4 Gew.-% Stearinsäure
28 Gew.-% Ölsäure
62 Gew.-% Linolsäure

A2. Technische Ölsäure, Edebor(R) Ti05, Fa.Henkel

Iodzahl : 95

Mittleres Molgewicht : 280

Zusammensetzung : 3 Gew.-% Myristinsäure
6 Gew.-% Palmitinsäure
5 Gew.-% Palmitoleinsäure
3 Gew.-% Stearinsäure
73 Gew.-% Ölsäure
11 Gew.-% Linolsäure

A3. Technisches Sonnenblumenöl

Iodzahl : 131

Mittleres Molgewicht : 886

Zusammensetzung der Fettsäurekomponente : 6 Gew.-% Palmitinsäure
4 Gew.-% Stearinsäure
28 Gew.-% Ölsäure
62 Gew.-% Linolsäure

B1. Octen-1 (97 gew.-%ig), Fa. Janssen Chimica

Mittleres Molgewicht : 112

B2. Decen-1 (96 gew.-%ig), Fa. Janssen Chimica

Mittleres Molgewicht : 140

C. Montmorillonit K 10, Fa. Südchemie

D. Aktivkohle, gepulvert, reinst, Fa. Merck

Beispiel 1 bis 3:

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von ungesättigten Fettsäuren mit Olefinen. In einem 1-1-Rührautoklaven wurden 1 Mol Fettsäure A1 bzw. A2 und 2 - 2,75 Mol Olefin B1 bzw. B2 vorgelegt und mit 5 - 10 Gew.-% Montmorillonit und 0.1 Gew.-% Aktivkohle, beides bezogen auf die Ausgangsstoffe, versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf $T = 240 - 260^\circ\text{C}$ aufgeheizt und $t = 0.25 - 1,5$ h gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde auf 20°C abgekühlt und die Feststoffe über eine Nutsche abgetrennt.

Das Filtrat wurde anschließend im Hochvakuum bei 40 Pa und 20 bis 240°C destilliert. Bei einer Brüdentermperatur von 20 - 195°C destillierte zunächst ein Vorlauf über, der im wesentlichen überschüssiges Olefin und dessen Oligomerisierungs- und Isomerisierungsprodukte sowie geringe Anteile Fettsäure enthielt und verworfen wurde. Die verzweigten Fettsäuren fielen bei einer Brüdentermperatur von $195 - 240^\circ\text{C}$ als hellgelbe Flüssigkeit an und wurden abgetrennt. Im Sumpf verblieben Anteile oligomerisierter Fettsäuren in Form einer dunkelbraunen, viskosen Flüssigkeit.

Die Reaktionsparameter und die nach Destillation erhaltenen Ausbeuten sind Tab.1 zu entnehmen.

Beispiel 4:

Umsetzung von Sonnenblumenöl mit Octen-1. Beispiel 1 - 3 wurde unter Einsatz von 886 g (1 Mol) Sonnenblumenöl (A3), 924 g (8,25 Mol) Octen-1, 10 Gew.-% Montmorillonit und 0,1 Gew.-% Aktivkohle, beides bezogen auf die Ausgangsstoffe, wiederholt. Die Reaktion wurde bei $T = 260^{\circ}\text{C}$ über $t = 1,5$ h durchgeführt.

Die Destillation erfolgte nach Druckspaltung der Triglyceride analog zu den Beispiele 1 - 3.

- 10 -

Tab.1: Reaktionsparameter und Ausbeuten

Bsp.	Fettsäure (-ester)	Olefin	<u>Olefin</u> Mol	<u>Mont.</u> Gew.-%	<u>T</u> °C	<u>t</u> min	<u>Ausb.:</u> Mol.-%
1.1	A1	B1	2,00	5,0	260	1,50	34,2
1.2	A1	B1	2,75	5,0	260	1,50	40,0
1.3	A1	B1	2,00	10,0	260	1,50	35,8
1.4	A1	B1	2,00	10,0	240	1,50	33,3
1.5	A1	B1	2,00	10,0	260	0,25	27,6
2.1	A1	B2	2,00	10,0	260	1,50	31,7
3.1	A2	B1	2,00	10,0	260	1,50	33,4
4.1	A3	B1	2,00	10,0	260	1,50	32,1

Legende: Mont. = Montmorillonit

Ausb. = Molare Ausbeute an verzweigten Fettsäuren
bezogen auf die molare Einsatzmenge an
ungesättigter Fettsäure bzw. deren Ester

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von verzweigten Fettsäuren und deren Estern, dadurch gekennzeichnet, daß man ungesättigte Fettsäuren oder deren Ester mit aliphatischen, nicht-aktivierte Olefinen in Gegenwart von Schichtsilicaten und Aktivkohle umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ungesättigte Fettsäuren mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1, 2 oder 3 Doppelbindungen eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Ester von ungesättigten Fettsäuren mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1, 2 oder 3 Doppelbindungen mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen oder Glycerin eingesetzt werden.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Olefine mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Schichtsilicat Montmorillonit eingesetzt wird.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die ungesättigten Fettsäuren bzw. deren Ester und die Olefine im molaren Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 5 eingesetzt werden.

- 12 -

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Gegenwart von 1 bis 30 Gew.-% Schichtsilicat, bezogen auf die Ausgangsstoffe, durchgeführt wird.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Gegenwart von 0,01 bis 3 Gew.-% Aktivkohle, bezogen auf die Ausgangsstoffe, durchgeführt wird.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei Temperaturen von 200 bis 280°C durchgeführt wird.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung über einen Zeitraum von 0,1 bis 5 h durchgeführt wird.
11. Verwendung der nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10 erhältlichen verzweigten Fettsäuren zur Herstellung oberflächenaktiver Mittel.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/00496

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) *

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl⁵ C 07 C 57/03, 51/353, 69/587, 67/347

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ?

Classification System	Classification Symbols
Int.Cl ⁵	C 07 C 57/00, 51/00, 67/00, 69/00, C 07 B 37/00
	C 07 C 53/00

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*

Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
Y	Fette-Seifen-Anstrichmittel, Jahrgang 72, No. 8, 1970 M.J.A.M. den Otter : "The dimerization of oleic acid with a montmorillonite catalyst I: important process parameters; some main reactions", pages 667-673, see the whole document cited in the application --	1,7,9,11
Y	DE, B, 1140187 (HENKEL) 25 November 1962 see claim, column 3, lines 29-35, 49-53; column 4, lines 29-35 --	1,4,6,9,11
A	DE, A, 1545411 (UNION CARBIDE) 8 January 1970 see claims 1,5 --	1
A	DE, C, 638756 (RHEINISCHE KAMPFER-FABRIK) 5 November 1936 see claim 1 -----	1

* Special categories of cited documents: ¹⁰

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

20 June 1991 (20.06.91)

Date of Mailing of this International Search Report

9 August 1991 (09.08.91)

International Searching Authority

European Patent Office

Signature of Authorized Officer

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9100496
SA 45746

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 24/07/91. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-B- 1140187		None	
DE-A- 1545411	08-01-70	None	
DE-C- 638756		None	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 91/00496

I. KLASSEFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl ⁵ C 07 C 57/03, 51/353, 69/587, 67/347		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem		
Klassifikationssymbole		
Int.Cl.	C 07 C 57/00, 51/00, 67/00, 69/00, C 07 B 37/00, C 07 C 53/00	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
Y	Fette-Seifen-Anstrichmittel, Jahrgang 72, Nr. 8, 1970 M.J.A.M. den Otter: "The dimerization of oleic acid with a montmorillonite catalyst I: important process parameters; some main reactions", Seiten 667-673, siehe das ganze Dokument in der Anmeldung erwähnt --	1,7,9,11
Y	DE, B, 1140187 (HENKEL) 25. November 1962 siehe Patentanspruch, Spalte 3, Zeilen 29-35, 49-53; Spalte 4, Zeilen 29-35 --	1,4,6,9,11
A	DE, A, 1545411 (UNION CARBIDE) 8. Januar 1970 siehe Patentansprüche 1,5 --	1
A	DE, C, 638756 (RHEINISCHE KAMPFER-FABRIK)	1 ./.
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
20. Juni 1991	09.08.91	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt	F.W. HECK	

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
	5. November 1936 siehe Patentanspruch 1 -----	

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9100496
SA 45746

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 24/07/91
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-B- 1140187		Keine	
DE-A- 1545411	08-01-70	Keine	
DE-C- 638756		Keine	

